

ÜBER · DIE · EINWIRKUNG · VON
RAUCHENDER · SCHWEFELSÄURE

AUF

· CHINOLIN ·

BEI · WASSERBADTEMPERATUR
· UND · GEGENWART ·
VON · QUECKSILBERSULFAT

WILHELM · SCHERTEL

Über die Einwirkung
von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin
bei Wasserbadtemperatur und Gegenwart
von Quecksilbersulfat.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.



Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Wilhelm Schertel
aus Hof a. S.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1910.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit entstand im organisch-chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München.

Ich möchte mir erlauben, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Andreas Lipp, welcher mir die Anregung zu dieser Untersuchung gegeben hat, für seine nimmermüde, liebenswürdige Anteilnahme verbindlichst zu danken.

Auch Herrn Professor Dr. Georg Rohde möchte ich für seine stete freundliche Unterstützung mit Rat und Tat meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Allgemeiner Teil.

Geschichtlicher Ueberblick über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin.

Lubavin¹⁾ war der erste, der im Jahre 1869 in Baeyers Laboratorium eine Sulfuration des Chinolins versuchte. Da damals synthetisches Chinolin noch nicht zur Verfügung stand, benutzte er Chinolin, das aus Cinchonin dargestellt worden war. Er erhitzte davon 1 Teil mit 10 Teilen rauchender Schwefelsäure mehrere Tage lang auf dem Wasserbade und gewann eine Monosulfosäure, die beim Umkrystallisieren aus Wasser in schönen, grossen, wasserfreien Krystallen sich ausschied. Bei dem Versuche, die Säure mit Aetzkali zu verschmelzen, um das zugehörige Phenol darzustellen, bekam er neben Dämpfen von Chinolin eine schwarze, amorphe Masse, die er nicht weiter untersuchte. Bei der Fortsetzung dieser Versuche im folgenden Jahre stellte er das Barytsalz der Säure dar, das er anfänglich stets amorph, später aber in grossen, gut ausgebildeten Krystallen erhielt. Bei erneuten Versuchen, die Säure mit Aetzkali zu verschmelzen, schied sich bei der Behandlung des Schmelzkuchens mit Wasser ein unlöslicher brauner amorpher Körper von basischen Eigenschaften aus.

Karl Bedall und Otto Fischer²⁾ wiederholten die Versuche Lubavins im Jahre 1881 in derselben Weise, jedoch mit synthetischem Chinolin. Sie führten eine Verschmelzung der gewonnenen Säure mit Aetznatron aus und

¹⁾ B. 2. 400 (1869) Ann. 155. 313 (1870).

²⁾ B. 14. 442 (1881).

erhielten eine gelblichgrüne Schmelze, die Chinolindämpfe ausstieß. Beim vorsichtigen Neutralisieren ihrer wässerigen Lösung schieden sich Nadeln aus, die nach Safran rochen. In Säuren und Alkalien lösten sie sich und schmolzen bei 75—76°. (Orthooxychinolin).

Im selben Jahre entdeckte Skraup¹⁾, wie er in seinem patentierten Verfahren zur Herstellung im Benzolkern hydroxylierten Chinolins beschrieb, die Flüchtigkeit des Oxychinolins mit Wasserdämpfen.

Dies bestätigten Bedall und Fischer²⁾ gelegentlich erneuter Verschmelzungen der gewonnenen Säure mit Aetznatron. Sie lösten den Schmelzkuchen in Salzsäure, übersättigten mit Sodalösung und trieben durch einen kräftigen Dampfstrom das Oxychinolin in die Vorlage über, wo es sich zu schönen Krystallen verdichtete. Im Destillationsrückstand bemerkten sie eine harzige Masse, die sie aber nicht weiter untersuchten. Weiterhin führten sie die Säure durch Destillation mit Cyankali bei 360° in das Nitril über. Das Destillat bestand in der Hauptsache aus einer krystallinischen, weissen Masse, neben geringen Mengen eines nicht erstarrenden Oeles, das sie nicht weiter beachteten. Die weisse Masse wurde aus Ligroin umkrystallisiert, mit Salzsäure bei 140—150° verseift und ergab eine Chinolinsulfocarbonsäure, in der sie die Metaverbindung zu erkennen glaubten³⁾.

Als La Coste⁴⁾ im Jahre darauf die Destillation der Chinolinsulfosäure mit Cyankali in derselben Weise wiederholte, kam er zu einem abweichenden Resultate. Er verseifte unmittelbar das rohe Cyanchinolin und erhielt daraus zwei Chinolinsulfocarbonsäuren, wovon die eine, identisch mit der von Fischer und Bedall erhaltenen, über 360° schmolz und als Metaverbindung erkannt wurde, während die in der Hauptmenge gewonnene Säure bei 185° schmolz

¹⁾ Chem. Zeitung 1881. 792.

²⁾ B. 14. 1366 (1881).

³⁾ B. 14. 2570 (1881).

⁴⁾ B. 15. 196 (1882).

und als die Orthoverbindung identifiziert werden konnte. La Coste liess die Frage offen, ob die Isomeren schon bei der Sulfuration des Chinolins entstehen, oder erst bei der Cyankaliumdestillation.

Wohl angeregt hierdurch stellten Bedall und Fischer¹⁾ von neuem das Säurenitril dar und erhielten diesmal nur wenig von der weissen Substanz (vgl. oben), dagegen viel von dem Oel, welches sich als Orthocyanchinolin erwies. Dieser Unterschied gegenüber ihren früheren Angaben klärte sich durch die Tatsache auf, dass bereits beim Sulfurieren des Chinolins zwei Sulfosäuren entstehen, die sich so sehr gleichen, dass sie dieselben für identisch gehalten hatten. Bei ihrem ersten Versuch der Nitrildarstellung hatten sie eine Sulfosäure aus der letzten Mutterlauge verwendet, worin die zweite (meta-) Säure so angereichert war, dass sie bei der Cyankalidestillation und nachfolgenden Verseifung als Hauptprodukt Metachinolinbenzcarbonsäure erhalten hatten.

Sie suchten nunmehr die Bedingungen festzustellen, von denen die Entstehung der Isomeren abhängt und fanden, dass die Metasäure reichlicher auftritt, wenn man beim Sulfurieren bis auf 130° erhitzt.

Im Anschluss daran fand O. Fischer²⁾, dass die Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation ihrer Kalksalze gelingt, wobei das Orthokalksalz als das schwerer lösliche zuerst auskrystallisiert. Otto Fischer stellte ausserdem fest, dass bei Wasserbadtemperatur nur etwa 3—5% Metasäure sich bildet, während beim Erhitzen auf 140—150° ihre Menge auf 10—15% steigt. Bei der Wasserdampfdestillation der aus dem Säuregemisch erhaltenen Oxychinoline ging das Orthophenol über, der im Kolben verbliebene, schwer lösliche Rückstand, den Fischer und Bedall schon früher bemerkt³⁾, aber nicht untersucht hatten, erwies sich als Metaoxychinolin.

¹⁾ B. 15. 683 (1882).

²⁾ B. 15. 1979 (1882).

³⁾ B. 14. 1366 (1881).

Im Jahre 1883 beschäftigte sich Carl Riemerschmied¹⁾ mit der Sulfuration des Chinolins und entdeckte, dass das Verhältniss der entstehenden isomeren Sulfosäuren sowohl abhängt von der eingehaltenen Temperatur, wie von dem Anhydridgehalte der Schwefelsäure. Erhitzte er nämlich Chinolin mit Nordhäuser Schwefelsäure bis auf 200°, so betrug die Ausbeute zu etwa 4 Teilen Orthosulfosäure (80 %) und zu 1 Teil Metasulfosäure (20 %). Bei Erhitzung auf 270° vergrösserte sich die Menge der gebildeten Metasäure. Wurde dagegen der Anhydridgehalt der Schwefelsäure erhöht, so steigerte sich die Ausbeute an Metasäure schon bei 120°.

Aus Untersuchungen von E. Lellmann und H. Alt²⁾ sowie von Skraup und Brunner³⁾ ging dann bald hervor, dass die bisher als Metaverbindung bezeichnete Chinolinsulfosäure die Anasäure war. (Lellmann und Alt²⁾ führten den Beweis, indem sie zeigten, dass die auf synthetischem Wege von ihnen erhaltene Tetrahydrochinolincarbonensäure identisch war mit der Tetrahydrosäure, welche O. Fischer und Körner⁴⁾ erhalten hatten, als sie Chinolincarbonensäure aus angeblicher Chinolinmetasulfosäure mit Zinn und Salzsäure reduzierten. Aus den Untersuchungen von Skraup und Brunner³⁾ ergab sich die Anstellung der Sulfogruppe insoferne, als die von Skraup aus Amidoterephthalsäure erhaltene Anachinolincarbonensäure sich als identisch mit einer der beiden Chinolincarbonensäuren erwies, die Skraup und Schlosser⁵⁾ aus Metanitrobenzoesäure erhalten hatten und die nach Bedall und Fischer⁶⁾ identisch mit der Chinolincarbonensäure aus ihrer angeblichen Metachinolinsulfosäure ist.)

La Coste und Valeur⁷⁾ vereinfachten weiterhin Lubavins Methode der Sulfurierung. Sie benutzten nur

¹⁾ B. 16. 721 (1883).

²⁾ Ann. 237. 318. (1887).

³⁾ M. 7. 139. (1886).

⁴⁾ B. 17. 765. (1884).

⁵⁾ M. 2. 518. (1881).

⁶⁾ B. 15. 683. (1882). B. 14. 2574. (1881).

⁷⁾ B. 20. 95. (1887).

mehr die 3fache Menge rauchender Schwefelsäure, erhitzen aber auf dem Sandbade bis 170° , dabei war die Reaktion in wenigen Stunden beendet. Dann fanden sie, dass die Einwirkung sich bereits in einer Stunde vollzieht, wenn man die 3fache Menge rauchender Schwefelsäure auf die $3^{1,2}$ fache erhöht und die Temperatur nicht über 170° steigen lässt. Unter diesen Bedingungen ergab sich ein Gemisch von Ortho- und Meta- (nach dem Obigen Ana-) Säure. Zur Trennung der Isomeren schlugen sie vor, die Säuren in die Quecksilbersalze überzuführen, wobei sich das Salz der Meta- (Ana-) Säure, weil unlöslich in kaltem Wasser, ausscheidet.

Claus und Huetlin¹⁾ fanden schliesslich im Jahre 1888, dass bei der Sulfurierung des Chinolins tatsächlich auch die Metaverbindung neben der Ortho- und Anachinolinsulfosäure entsteht und zwar in wechselnder Menge je nach den Bedingungen. Nach ihren Angaben wird Metasäure neben Ortho- und Anasäure gewonnen, wenn man rauchende Schwefelsäure von 10—20% Anhydrid anwendet und die Temperatur nicht über 125 — 135° steigen lässt. Die Ausbeute an Metasäure beträgt jedoch nur wenige Prozente. Erhöht man die Temperatur über 170° , so entsteht keine Metasäure mehr, sondern nur Ortho- und Anaverbindung. Claus fand auch, dass die Metasäure durch fraktionierte Krystallisation des Gemisches der freien Säuren von der Ortho- und Anasäure geschieden werden kann. Die beiden letzteren jedoch sind nur mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kalksalze zu trennen.

Im Gegensatze zu den genannten Forschern benützte Georgievics²⁾ zu seinen Versuchen nicht rauchende, sondern englische Schwefelsäure, arbeitete aber dafür bei höheren Temperaturen. Er mischte Chinolin mit der 7fachen Menge englischer Schwefelsäure und erhitzte acht Stunden auf 300° , wobei er fast nur Parachinolinsulfosäure in einer Ausbeute von 60% erhielt. Erhitzte er nur bis

¹⁾ J. pr. Ch. 37. 258. (1888).

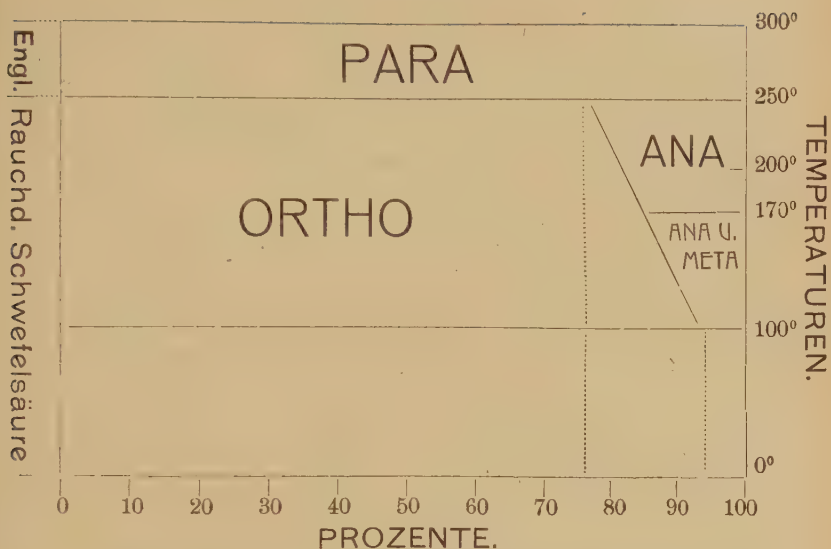
²⁾ M. 8. 577 und 641. (1887).

250°, so entstand daneben auch Orthosäure. Er studierte den Vorgang genauer und fand, dass bei Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin die Sulfurierung überhaupt erst bei 220—230° beginnt unter Bildung von Orthosäure. Bei weiterem Erhitzen auf 240—250° entsteht daneben bereits Parasäure und bei Temperaturen über 250° bildet sich fast ausschliesslich Parasäure. Ueber 250° muss sich also die bis dahin gebildete Orthosäure in die Parasäure umlagern. Um dies festzustellen, erhitzte er eine nach Lubavin dargestellte, also hauptsächlich aus der Orthoverbindung bestehende Säure 8 Stunden lang mit der 7fachen Menge englischer Schwefelsäure auf 300° und erhielt in der Tat Parachinolinsulfosäure in einer Ausbeute von 70%. Die Grenztemperatur der Umlagerung von Orthosäure in Parasäure liegt also etwas über 250°. Unter 250° entsteht keine Parasäure. Wandte Georgievics zu diesen Versuchen ein Chinolinderivat an, bei dem die Parastellung bereits besetzt war, so wirkte die Schwefelsäure bei diesen hohen Temperaturen nicht sulfurierend, sondern oxydierend.

Da durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin neben viel Orthosäure bei niederen Temperaturen die Metasäure, bei höheren Temperaturen die Anasäure gebildet wird, während bei Anwendung von englischer Schwefelsäure zuerst Ortho- und dann Parasäure entsteht, so folgerte Georgievics, dass die Wanderungen der Sulfogruppe so verlaufen, dass aus Ortho- die Para-, aus Meta- die Anasäure wird¹⁾.

Graphisch kann man sich die Bildung der verschiedenen isomeren Sulfosäuren bei den verschiedenen Temperaturen etwa durch folgendes Schema veranschaulichen:

¹⁾ Vgl. dagegen Lellmann und Reusch B. 22 1390. (1889), sowie Lellmann B. 20. 2176. (1887).



Man sieht deutlich, wie bei Wasserbadtemperatur Ortho- Meta- und Anasäure nebeneinander entstehen und zwar etwa 95 % Orthosäure und 5 % Ana- und Metasäure. Bei 170° etwa verschwindet dann die Metasäure, indem sie sich in Anasäure umlagert und mit steigender Temperatur wächst nun die Menge der Anasäure auf Kosten der Orthosäure, bis erstere bei 250° ihr Maximum mit etwa 25 % erreicht. Von dieser Grenze an gehen beide Säuren in die Parasäure über, die also die stabilste der vier Isomeren darstellt.

Ganz korrekt ist die Tabelle insoferne nicht, als sie bis 250° sich auf rauchende Schwefelsäure, von da ab auf englische Schwefelsäure bezieht. Ich konnte aber in der Litteratur keine Angaben über die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Chinolin bei 250—300° finden.

Aus neuester Zeit liegt eine Arbeit Schäffers¹⁾ vor über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Chinolin beim Erhitzen auf 260—300° und Gegenwart von

¹⁾ Jnaugural-Dissertation München 1908. (Techn. Hochschule).

Quecksilbersulfat. Analog der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Naphtalin bei Gegenwart von Quecksilbersulfat, (wobei bekanntlich in der Hauptsache eine Oxydation stattfindet, indem Phtalsäure entsteht), hoffte Schäffer bei seinen Versuchen mit Hilfe des Quecksilbersalzes Chinolinsäure, resp. β -Pyridincarbonsäure zu erhalten.

Die Schwefelsäure wirkt aber unter diesen Bedingungen beinahe ausschliesslich sulfurierend und es ergab sich bei Schäffer als Endprodukt fast nur Parachinolinsulfosäure neben verschwindenden Mengen einer anderen Sulfosäure, die bei 315° schmolz.

Das Quecksilbersulfat beeinflusst also verschiedene Reaktionen in verschiedener Weise.

Nach Dimroth und v. Schmädell¹⁾ kann man 3 Arten der Einwirkung unterscheiden:

- 1) eine oxydierende Wirkung. Ein Beispiel hiefür ist die bekannte Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäure²⁾ bei Gegenwart von Quecksilbersulfat.
- 2) eine dirigierende Wirkung. Anthrachinon z. B. wird bei Gegenwart von Quecksilbersulfat in α -Stellung sulfuriert³⁾, während ohne Quecksilbersalz die Sulfogruppe in die β -Stellung eintritt.
- 3) eine beschleunigende Wirkung. Die Sulfurierung von Benzoësäure z. B. wird durch Quecksilbersulfat erheblich beschleunigt⁴⁾ (neben einer dirigierenden Wirkung des Quecksilbersalzes).

Schäffer hatte in seiner Arbeit im Wesentlichen nur eine beschleunigende Wirkung des Quecksilbersulfates beobachtet. Von einem dirigierenden Einfluss konnte kaum die Rede sein, da Georgievics unter den gleichen Bedingungen, nur ohne Quecksilbersulfat, dieselbe Parasäure, wenn auch nach längerer Zeit erhalten hatte.

¹⁾ B. 40. 2411 (1907).

²⁾ D. R. P. 91202.

³⁾ B. 37. 66 (1904); 36. 4194 (1903) und 37. 646 (1904).

⁴⁾ B. 40. 2412 (1907).

Es war deshalb von Interesse, zu sehen, welchen Einfluss das Quecksilbersulfat bei Wasserbadtemperatur auf den Sulfurationsprozess des Chinolins ausüben würde.

Bei dieser Temperatur war bisher ein Gemisch von Ortho-, Meta- und Anasäure erhalten worden. Zu prüfen waren also die Fragen, ob bei Gegenwart von Quecksilbersulfat

- 1) ebenfalls diese Säuren entstehen oder nicht (etwaiger dirigierender Einfluss),
- 2) ob die Reaktion möglicherweise in kürzerer Zeit beendet würde (beschleunigender Einfluss).

Bevor ich zur näheren Besprechung meiner Arbeit übergehe, möchte ich noch eine kurze Zusammenstellung der bis dahin bekannten Daten über die verschiedenen isomeren Chinolinsulfosäuren und deren wichtigste Derivate folgen lassen, soweit sie für die vorliegende Arbeit von Interesse sind.

Uebersicht über die 4 Chinolinmonosulfosäuren nebst deren wichtigsten Derivaten.

1. Orthosäure (8:Säure).

Freie Säure: Monokline Säulen ohne Krystallwasser. Schwer löslich in Wasser. Schmelzpunkt unbekannt.

Kalksalz: Grosse, glasglänzende, stark lichtbrechende, monokline Krystalle mit 9 Mol H_2O ; meist nach der Basis tafelförmig ausgebildet, oder Säulen. Aus konzentrierter Lösung krystallisiert es mit 6 Mol. H_2O in Nadelchen, die sich durch Wasseraufnahme in die stabilere Form mit 9 Mol. H_2O verwandeln lassen. Aus einem Gemisch von Ortho-, Ana- und Metakalksalzen krystallisiert es als das am schwersten lösliche Salz zuerst aus.

Quecksilbersalz: Leicht wasserlöslich.

Oxychinolin: Seidige Nadelchen, flüchtig mit Wasserdämpfen, unlöslich in Sodalösung. Schmp. 74° . Eisenchlorid färbt die alkoholische oder wässrige Lösung

tiefgrün, auf Sodazusatz wird die Färbung dunkler und es entsteht ein braungrüner, feinflockiger Niederschlag. Salzsäure verhindert die Färbung. Eisensulfat erzeugt in wässriger Lösung rötliche Färbung mit dunkelbraunrotem Niederschlag, löslich in Eisessig¹⁾.

2. Metasäure (7: Säure).

Freie Säure: Kleine Nadeln, leichter wasserlöslich als Ortho- und Anasäure. Schmp. 307—313°. Schwer löslich in Alkohol.

Kalksalz: Mikroskopische Nadelchen in Warzen mit 4 Mol. H_2O . Es kommt beim fraktionierten AuskrySTALLISIEREN eines Gemisches von Ortho-, Ana- und Metakalksalzen als letztes zur Ausscheidung.

Baryumsalz: Weisse Krusten undeutlicher Struktur.

Quecksilbersalz: Unlöslich in Wasser, im Gegensatze zum Quecksilbersalz der Orthosäure.

Oxychinolin: Grüngraue oder braune krystallinisch bröcklige Masse, die man durch Behandeln mit Alkohol und Aether und Sublimation²⁾ reinigt. Gelbbraune Nadeln. Schmp. 238—240° (235°). Aus Alkohol in Prismen, aus Aether in Nadeln. Sublimiert unzersetzt. Alle Lösungen fluoreszieren grün³⁾. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv braunrot. Sodalösung erzeugt eine lichtere Färbung ohne Niederschlag.

3. Anasäure (5: Säure).

Freie Säure: Monokline, perlmutterglänzende Tafeln, kleine Blättchen oder konzentrische Nadeln. Auch Prismen mit 1 Mol. H_2O . Leichter wasserlöslich als Orthosäure. Schmelzpunkt unbekannt. Verwittert beim Erhitzen oder Stehen an der Luft.

Kalksalz: Monokline, kleine Nadeln mit 5 Mol. H_2O . Sehr leicht wasserlöslich, krystallisiert aus einem Gemisch von Ortho-, Ana- und Metakalksalzen als zweites, d. h. nach dem Orthosalze aus.

¹⁾ Näheres s. Skraup M. 3, 538 (1882).

²⁾ Claus. J. pr. 45. 237 (1892).

³⁾ Skraup. M. 3, 560 (1882).

Quecksilbersalz: Unlöslich in kaltem Wasser.

Oxychinolin: Bleibt bei der Wasserdampfdestillation als krystallinischer Rückstand zurück. Ist löslich in heisser Sodalösung und kann daraus ausgeäthert werden. Seideglänzende Nadeln. Schmp. $224-228^{\circ}$, nach vorheriger Schwarzfärbung. Auch schwach gelbliches, krystallinisches Pulver. Eisenchlorid erzeugt in wässriger Lösung Rotfärbung beim Erwärmen.

4. Parasäure (6:Säure).

Freie Säure: Glänzende monokline Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Glycerin, fast unlöslich in Alkohol. 2 Mol. H_2O , wovon sie $1\frac{1}{2}$ Mol. beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure, den Rest beim Erhitzen auf 120° abgibt. Schmp. $365^{\circ}-378^{01}$.

Kalksalz: Kleine, farblose, radiär gestellte Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Oxychinolin: Farblos, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 193° . Gibt mit Kupferazetat violette Färbung, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung schwache Gelbfärbung. Fügt man zur alkoholischen Lösung Kupferazetat und Ammoniak bis zur Blaufärbung und Essigsäure bis zum Verschwinden derselben, so entsteht ein grüner pulveriger Niederschlag²⁾.

¹⁾ Jnaug.-Dissert. A. Schäffer. München 1908. (Techn. Hochschule) S. 25.

²⁾ Skraup M. 3. 548 (1882).

Spezieller Teil.

Herstellung der Chinolinsulfosäure bei Wasserbadtemperatur und Gegenwart von Quecksilbersulfat.

In einem Rundkolben wurden 100 g Chinolin (Kahlbaum) mit 5 g Quecksilbersulfat versetzt, nach und nach 400 g rauchende Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt zugegeben und die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt.

In Abständen von je einer halben Stunde wurde eine Probe entnommen, mit etwas Wasser verdünnt und Natronlauge im Ueberschuss zugesetzt. Auftretende Trübung zeigte die Anwesenheit von noch unzersetztem Chinolin an.

Nach 7 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade konnte Chinolin nur mehr in Spuren nachgewiesen werden.

Die Frage, ob das Quecksilbersulfat den Vorgang beschleunigt habe, konnte demnach bejaht werden; denn bei den Sulfurierungsversuchen ohne Quecksilbersulfat bei Wasserbadtemperatur musste stets bedeutend länger erhitzt werden; Lubavin berichtet ja von einigen Tagen¹⁾.

Die Reaktionsmasse bildete ein bräunliches, zähes Oel, das ich in eine Schale goss und zur Krystallisation stehen liess.

Da nach 17stündigem Stehen keine Krystallabscheidung erfolgt war, verdünnte ich das Gemisch von 500 g durch Eingiessen in die 4fache Menge Wasser. Bald erfolgte lebhaftere Bildung von gelblichen, glänzenden Krystallen, die am nächsten Tage abfiltriert, getrocknet und gewogen wurden. Ausbeute 49 g Rohprodukt aus 100 g Chinolin.

¹⁾ B. 2. 400. (1869).

Die erhaltenen, zu Drusen vereinigten Krystalle waren im allgemeinen plattig entwickelt, bildeten aber teilweise auch langgestreckte Prismen. Sie gaben saure Reaktion, waren unlöslich in Alkohol und enthielten Schwefel in beträchtlicher Menge. Es war also die Annahme gerechtfertigt, dass hier eine der gesuchten Chinolinsulfosäuren vorliege. Proben der über Schwefelsäure getrockneten Säure zeigten Schmelzpunkte von 333° , 331° und 338° nach vorhergegangener Schwärzung von etwa 260° an¹⁾.

Die Säure kam beim Umkrystallisieren aus Wasser in kleinen, derben, glasklaren und lichtbrechenden Krystallen zur Abscheidung und machte nunmehr einen durchaus einheitlichen Eindruck.

Um über die Natur dieser Säure Aufschluss zu bekommen, unterwarf ich sie einer Verschmelzung mit Aetzkali. Wenn eine Sulfosäure vorlag, musste dabei das entsprechende Oxychinolin entstehen, das für jedes der Isomeren gut charakterisiert ist.

80 g gepulvertes Aetzkali wurden im Nickeltiegel auf 180° erhitzt und 10 g gepulverte Säure portionenweise unter Umrühren in die Schmelze eingetragen. Ohne äussere Wärmezufuhr steigerte sich dabei die Temperatur von 180° auf 240° . Nach einiger Zeit wurde die Mischung auf ein Kupferblech gegossen und nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Um besser filtrieren zu können, neutralisierte ich angenähert mit konzentrierter Salzsäure und filtrierte von einem geringen grünen, pulverigen Rückstand ab. Dieser erwies sich als stickstoffhaltig und schmolz bei 275° . Sein Pikrat schmolz um 200° . Die chemische Natur dieses Körpers, der nur in geringer Menge auftrat und für den vorliegenden Fall weniger Interesse bot, wurde nicht näher untersucht.

Das klare, schwach alkalische Filtrat hievon war schön rotbraun gefärbt und wurde mit Kohlensäure ge-

¹⁾ Diese, wie den grössten Teil der übrigen Schmelzpunktsversuche mit hochschmelzenden Substanzen nahm ich in einem doppelten Luftbade unter Benützung eines hochgradigen Borosilikatglasthermometers vor.

sättigt. Dabei fiel ein gelber klumpiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Wasser sandfarbene, seidige Nadelchen bildete von saffranartigem Geruch. Ausbeute 1 g aus 10 g Säure. Eine Probe wurde unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, änderte aber die Farbe nicht. Der Schmelzpunkt war scharf bei 74° . Mit Eisenchlorid gab die Substanz in wässriger Lösung eine tiefgrüne Färbung, mit Soda entstand ein brauner Niederschlag.

Eine Verbrennung dieser Substanz ergab:

0.0770 g Substanz verbrannten zu 0.2102 g CO_2
und 0.0289 g H_2O .

0.0965 g Substanz lieferten 8.6 ccm Stickstoff bei 719.5 mm Barometerstand und 20.5° .

Berechnet für Oxychinolin $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$:	Gefunden:
C: 74.47%	C: 74.44%
H: 4.82%	H: 4.21%
N: 9.64%	N: 9.64%

Somit lag in der Substanz Orthooxychinolin vor, das der Orthochinolinsulfosäure entspricht. Das Filtrat hievon wurde noch auf etwaige Isomere untersucht durch Eindampfen auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens und Neutralisieren mit Salzsäure. Neben grossen Massen von Kaliumchlorid trat dabei in geringer Menge ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 275° auf, der vielleicht mit dem früher erwähnten Rückstand vom gleichen Schmelzpunkt identisch war. Da der Schmelzpunkt dieses Produktes aber keinem der 4 isomeren Oxychinoline entspricht, so lag möglicherweise eines der vielen Dioxychinoline vor, die sich immerhin bilden können. Bei den späteren Schmelzen mit Aetznatron beobachtete ich diesen Körper nie mehr.

In der Mutterlauge hievon konnten nach völligem Abdampfen und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol nennenswerte Mengen organischer Substanz nicht mehr nachgewiesen werden.

Die angewandte Sulfosäure besass also — wenigstens ihrer grössten Menge nach — die Orthostellung.

Um in der Mutterlauge dieser als Orthosäure erkannten Verbindung etwaige Isomere nachzuweisen, sättigte ich mit Barythydrat ab. Die Baryumsalze der verschiedenen Isomeren sollen ja, wie auch die Kalksalze, durch fraktionierte Krystallisation zu trennen sein¹⁾.

Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat nach und nach mit 1050 g Barythydrat versetzt, bis bei einer herausgenommenen, filtrierten Probe mit Chlorbaryum keine freie Schwefelsäure mehr nachweisbar war und die Mischung schwach alkalisch reagierte. Vom gebildeten Baryumsulfat wurde abfiltriert und dieser Rückstand dreimal mit Wasser ausgekocht. Das Gemisch der vereinigten Waschwässer mit der Lösung der Barytsalze wurde dann stark eingedampft und der Krystallisation überlassen.

Es war mir nicht möglich, die Barytsalze krystallisiert zu erhalten, sie schieden sich trotz oftmaligen Wiederauflösens stets als undeutliche, weisse Krusten am Rande der Flüssigkeit aus. Ich führte sie deshalb in die Kalksalze über, indem ich das Baryum mit nicht zu viel Schwefelsäure fällte und die in Freiheit gesetzte Chinolinsulfosäure mit kohlensaurem Kalk neutralisierte.

Längere Ferien, die störend dazwischen kamen, hatten die Lösung dieser Kalksalze völlig austrocknen lassen. Dabei waren in der Schale zwei Krystallisationszonen entstanden: aussen bräunlich weisse Warzen, innen kleine Nadeln. Die innere Zone, die hauptsächlich aus Gips bestand, behandelte ich mit möglichst wenig Wasser, wodurch der Gips zurückblieb. Aus dieser Lösung krystallisierten strahlig ausgebildete, weisse Warzen. Die bräunlichen Warzen der äusseren Zone krystallisierte ich um und erhielt feine, glashelle Nadeln in Warzen. An der Oberfläche und am Rande der Lösungen, wo das Wasser verdunstete, entstanden stets dem Barytsalze ähnliche, bröselige, weisse Krusten.

Um zu entscheiden, ob diesen Kalksalzfractionen vielleicht dieselbe Säure zugrunde lag, die ich vorher frei erhalten und als Orthosäure bestimmt hatte, stellte ich aus

¹⁾ J. pr. Ch. 37. 260. (1888).

5 g der letzteren das Kalksalz dar. Es krystallisierte in schönen, grossen, glasklaren, monoklinen Tafeln. Einige schöne Krystalle wurden nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert. Sie wurden beim Erwärmen mit Wasser erst weiss und undurchsichtig und lösten sich dann. Beim Abkühlen entstanden weisse, undurchsichtige Warzen von nadelig krystallinischer Struktur, die eine gewisse Aehnlichkeit mit den vorhin erhaltenen Warzen besaßen, doch war die Uebereinstimmung keineswegs sicher. Durch Umkrystallisieren mit mehr Wasser liessen sie sich wieder in die glasklaren Tafeln verwandeln.

Da mir also auch mit Hilfe der Kalksalze der Nachweis von etwaigen Isomeren nicht gelungen war, versuchte ich noch eine fraktionierte Krystallisation der freien Säuren.

Alles oben erhaltene Kalksalz wurde in Wasser gelöst und unter Erwärmen mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt; darauf vom ausgeschiedenen Gips abfiltriert und der Krystallisation überlassen. Aus dieser Lösung schied sich nach und nach eine Anzahl von Krystallfraktionen ab, deren Schmelzpunkte sich z. T. dem der Orthosäure näherten, z. T. davon abwichen. Soweit es ihre Menge zuliess, wurden sie einer Verschmelzung mit Aetzkali unterworfen und lieferten dabei einerseits Orthooxychinolin, andererseits hellorangefarbene Nadeln vom Schmp. 225° , deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid beim Erwärmen rot gefärbt wurde. Diese Eigenschaften deuteten auf Anaoxychinolin. Demnach wäre bei der Sulfuration neben Orthosäure also doch Anasäure in gewisser Menge entstanden.

Um dies genauer zu untersuchen, wiederholte ich die Sulfuration, erhöhte aber diesmal die Menge des Quecksilbersulfates.

50 g Chinolin, 10 g Quecksilbersulfat und 200 g rauchende Schwefelsäure von 20% Anhydrid wurden am Wasserbade erhitzt. Schon nach 3stündigem Erhitzen war kein Chinolin mehr nachweisbar. Die Erhöhung der Quecksilbersulfatmenge hatte also den Vorgang erheblich be-

schleunigt. Aus dem verdünnten Reaktionsgemisch schieden sich 22 g Säure von selbst ab und zwar wieder wie beim ersten Versuch in der Hauptsache mehr plattig, zu einem kleinen Teil mehr prismatisch entwickelt. Der Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Bestimmungen zu 330° , 331° und 324° gefunden. Einige von den prismatischen Formen krystallisierte ich gesondert um und erhielt sie dadurch in ganz denselben monoklinen, glasklaren, stark lichtbrechenden, derben Kryställchen, in denen ich auch die Platten beim Umkrystallisieren erhalten hatte. (Vgl. S. 13). Zur weiteren Bestätigung der Einheitlichkeit unterwarf ich das Gemisch der Platten und Prismen einer Alkalischemelze. Nach verschiedenen Versuchen fand ich, dass es vorteilhafter war, Aetznatron, statt Aetzkali anzuwenden. In kleinen Stücken brachte ich es im Nickeltiegel zum Schmelzen, was bei ungefähr $210\text{--}220^{\circ}$ eintrat und trug dann die gepulverte Säure ziemlich rasch unter Umrühren ein. Die geschmolzene Masse stiess Dämpfe aus und roch nach Chinolin. Dabei stieg die Temperatur von selbst auf etwa 270° . Ich erhielt die Schmelze noch einige Minuten unter Umrühren auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten bildete sie eine körnige, orangegelbe Masse, die ich in Wasser löste, angenähert neutralisierte, filtrierte und mit Kohlensäure sättigte. Dabei fiel ein gelber, klumpiger Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisiert, seidige, nach Saffran riechende Nadelchen vom Schmp 74° bildete. Also wiederum Orthooxychinolin. Beim Ausäthern des Filtrates bekam ich noch eine kleine Menge dieser Substanz ohne Beimengung eines Isomeren. Die frei ausgeschiedene Säure bestand also wiederum aus Orthochinolinsulfosäure.

Aus dem Filtrat der Säure stellte ich das Kalksalz dar und krystallisierte es mehrfach um. Die Hauptmenge kam jedoch immer in körnigem Zustande heraus und nur eine kleine Menge krystallisierte in glasglänzenden Platten. Diese letzteren schieden sich beim Umkrystallisieren mit wenig Wasser als feine Nadeln ab. Diese Umwandlung von Platten in Nadeln ist für das Orthokalksalz bekannt,

ich konnte sie bereits gelegentlich der ersten Darstellung des Kalksalzes aus der Orthosäure beobachten.

Aus dem undeutlich bröselig-körnig abgeschiedenen Kalksalz machte ich mit Schwefelsäure die Säure frei und bekam grosse, lichtbrechende Platten, die eine gewisse Aehnlichkeit mit Orthosäure besaßen und von mir dafür gehalten wurden.

Um aber in dieser Beziehung sicher zu sein und zunächst die reine Orthosäure genauer kennen zu lernen, ging ich, bevor ich neue Sulfurationsversuche unternahm, dazu über, mit Hilfe des Skraup'schen Verfahrens reine Orthochinolinsulfosäure darzustellen. Diese Synthese war bis dahin noch nicht durchgeführt worden. Dagegen ist dieser Weg von Happ¹⁾ und Kneuppel²⁾ zum Aufbau der Parachinolinsulfosäure aus Sulfanilsäure und von Lellmann und Lange³⁾ zur Synthese der Anachinolinsulfosäure benutzt worden.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Orthochinolinsulfosäure brauchte ich reine Orthoanilinsulfosäure. Da diese im Handel nicht zu haben ist, musste ich sie mir selbst darstellen.

Darstellung der Orthoanilinsulfosäure.

Unter den verschiedenen in der Litteratur angegebenen, meist sehr umständlichen und schwierigen Verfahren, um die Orthoanilinsulfosäure zu gewinnen, schien mir die Methode von Bretschneider⁴⁾ weitaus die einfachste.

Hiernach lässt man auf Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung schweflige Säure einwirken, wobei nach Bretschneider unter Anlagerung der schwefligen Säure, Wasseraustritt und Wanderung der Sulfogruppe an das

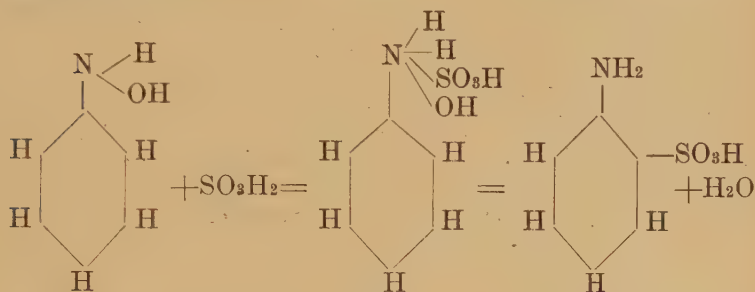
¹⁾ B. 17. 191. (1884).

²⁾ B. 29. 707. (1896).

³⁾ B. 20. 1446. (1887).

⁴⁾ J. pr. 55. 286. [1897].

benachbarte Kohlenstoffatom, direkt Orthoanilinsulfosäure entstehen soll:



Bamberger und Hindermann¹⁾, die diese Reaktion ebenfalls untersucht hatten, hielten die entstandene Säure zuerst für die Paraverbindung, erkannten sie aber später auf einen Hinweis E. v. Meyers hin als Orthosäure. Sie schrieben darüber: »Die beiden Isomeren sind sich so ähnlich — das gilt auch für die Diazoderivate —, dass sie leicht verwechselt werden können«. Die Identifizierung mit der Orthosäure gelang ihnen, indem sie über die Diazoverbindung die schon bekannte Chlorbenzolsulfosäure, sowie deren Chlorid und Amid darstellten.

Das benötigte Phenylhydroxylamin stellte ich nach Wohl²⁾ dar.

Ich ging aus von 200 g Nitrobenzol, löste dies heiss in 840 ccm 60% Alkohol, gab 20 g wasserfreies Calciumchlorid hinzu und trug unter Rückflusskühlung innerhalb einer Viertelstunde 250 g Zinkstaub in die heisse, klare Lösung ein. Das Gemisch erhitze sich dabei so stark, dass, um eine allzu heftige Reaktion mit Übersäumen u. s. w. zu verhüten, der Kolben von aussen fortwährend mit kaltem Wasser gekühlt werden musste. Nach Eintragen der letzten Portion Zinkstaub liess ich die Reaktion noch 5 Minuten im Gange und kühlte dann stark ab, indem ich den ganzen Kolben in kaltes Wasser eintauchen liess. Den überschüssigen Zinkschlamm trennte ich durch Absaugen und

¹⁾ B. 30. 654 (1897).

²⁾ B. 27. 1432 (1894).

Nachwaschen mit etwas stärkerem Alkohol vom Reaktionsgemisch, das eine schön orangerot gefärbte Flüssigkeit bildete. (Bei der Darstellung muss man sich bekanntlich hüten, etwas von der Flüssigkeit auf die Haut des Körpers zu bekommen, da das entstandene Phenylhydroxylamin heftige Hautentzündungen verursachen kann).

Das Filtrat unterwarf ich einer Destillation, bis sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit eine starke Ölschicht absetzte, und fast aller Alkohol übergetrieben war. Beim Erkalten erstarrte die Ölschicht zu einem krystallinischen, roten Kuchen, den ich abpresste und aus Benzol umkrystallisierte. Ausbeute an krystallisiertem Produkt 30 g. Dasselbe bildete weisse, strahlig angeordnete Krystalle vom Schmelzpunkt 81° .

Das erhaltene Phenylhydroxylamin löste ich in 200 ccm 60% Alkohol und leitete unter Eiskühlung gasförmige schweflige Säure ein, die ich aus konzentrierter wässriger Natriumbisulfitlösung durch Eintropfen von Schwefelsäure gewann. Sättigung und Ende des Vorganges liessen sich an dem Braunwerden der Lösung erkennen. Dabei war ein weisslicher Körper abgeschieden worden, den ich absaugte und mit Alkohol wusch. Die Ausbeute war sehr gering und betrug 8 g. Eine Identifizierung ist bei der Ortho-anilinsulfosäure durch Schmelzpunktsbestimmung leider nicht möglich, da sie nicht schmilzt, sondern nur verkohlt.

Die Ausbeute war für die geplanten weiteren Versuche viel zu gering, deshalb wiederholte ich die Darstellung mehrmals und änderte das Verfahren nach verschiedenen Richtungen hin ab. Dabei fand ich, dass die Ausbeute an Phenylhydroxylamin gesteigert wird, je rascher man das Eintragen des Zinkstaubes besorgt und je weniger man dabei die Flüssigkeit zum Sieden kommen lässt. Auch ein längeres Stehenlassen des Phenylhydroxylamins in Lösung wirkt verschlechternd auf die Ausbeute ein. Ferner isolierte ich das Phenylhydroxylamin nicht mehr, sondern leitete die schweflige Säure, wie Bretschneider¹⁾, sofort nach Entfernung des

¹⁾ J. pr. 55. 291 (1897).

Zinkschlammes in die alkoholische Lösung ein, die während der ganzen Operation auf einer Temperatur von $+10^{\circ}$ gehalten wurde. Dadurch erhöhte sich die Ausbeute von Anilinsulfosäure aus je 200 g Nitrobenzol von 8 g auf ca. 45 g. Im Filtrat krystallisierte schwefelsaures Anilin in grossen Kuchen aus, dessen Bildung sich scheinbar nicht vermeiden lässt. Auch bleibt stets ein Teil des Nitrobenzols unzersetzt.

Beim Umkrystallisieren der Anilinsulfosäure aus Wasser traten überraschenderweise zwei verschiedene Krystallformen auf, worüber nirgends in der Litteratur eine Angabe zu finden ist. Einerseits nämlich perlmutterglänzende, anscheinend rhombische, dünne Blättchen oder Schüppchen und andererseits stark glasglänzende, dicke, scheinbar auch rhombische Tafeln oder Platten, in halbrunden, warzigen Aggregaten, manchmal hellrosa oder hellblau gefärbt. Durch rasches Behandeln mit kochendem Wasser konnte ich zum grössten Teile die feinen Blättchen lösen, während die dickeren Tafeln im Wesentlichen zurückblieben. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Prozesses konnte ich die beiden Formen trennen und krystallisierte sie gesondert um. Die Ausbeute an Platten betrug etwa das doppelte der Menge der Blättchen.

Ein Schmelzpunkt konnte bei beiden Körpern nicht festgestellt werden, sie verkohlten beide gleichmässig bei etwa 295° . Beide Formen enthielten Schwefel, reagierten sauer und waren in Alkohol unlöslich. Bei der Blättchenform trat durch den Alkohol eine Wasserentziehung ein, wodurch sie weiss und undurchsichtig wurden.

Nach dem Trocknen an der Luft bis zur Konstanz unterwarf ich beide Körper einer Wasserbestimmung:

Von der Säure in Blättchenform verloren im Toluolbade:

- I. 0.9716 g Substanz 0.0487 g H₂O,
entspr. 5,01 % H₂O bzw. 0.495 Mol H₂O ¹⁾
II. 1.1966 g Substanz 0.0564 g H₂O.
entspr. 4.74 % H₂O bzw. 0.465 Mol H₂O.

Eine dritte Probe erhitzte ich im Xylolbade bis 160°, hiebei verloren:

- III. 0.9361 g Substanz 0.0428 g H₂O,
entspr. 4.57 % H₂O bzw. 0.450 Mol H₂O.

Theoretisch berechnet sich der Wassergehalt bei Anilinsulfosäure für 1/2 Mol auf 5.05 % H₂O.

Danach enthielt die Säure in Blättchenform im lufttrockenen Zustande 1/2 Mol Krystallwasser.

Bei diesen Bestimmungen war mir aufgefallen, dass die Blättchen sehr lange an der Luft liegen mussten, bis sie konstantes Gewicht zeigten und dass sie dabei ziemlich an Gewicht einbüßten, also offenbar Krystallwasser verloren. Ich trocknete daher frisch umkrystallisierte Blättchen einige Minuten möglichst gut zwischen Fliesspapier ab, wog und erhitzte im Toluolbade, dabei verloren.

- I. 0.4237 g Substanz 0.0533 g H₂O,
entspr. 12.58 % H₂O bzw. 1.4 Mol H₂O.
II. 1.0256 g Substanz 0.1446 g H₂O,
entspr. 14.10 % H₂O bzw. 1.54 Mol H₂O.
III. 1.5912 g Substanz 0.2264 g H₂O,
entspr. 14.22 % H₂O bzw. 1.56 Mol H₂O.

Theoretisch berechnet sich der Wert bei Anilinsulfosäure für 1 1/2 Mol H₂O auf 13.77 % H₂O.

Die Blättchenform enthielt also im frisch umkrystallisierten Zustande 1 1/2 Mol H₂O, wovon sie beim Stehen an der Luft 1 Mol H₂O verliert, ohne ihr Aussehen zu ändern.

¹⁾ In diesen, wie den folgenden Wasserbestimmungen berechnete ich die Anzahl der Moleküle Wasser direkt nach der Gleichung:

$$W = \frac{M \cdot w}{18 \cdot (s - w)}, \text{ worin}$$

W = Anzahl der Moleküle Krystallwasser,

M = Molekulargewicht der Substanz ohne Wassergehalt,

s = Menge der angewandten Substanz (+ Wasser),

w = Wasserverlust beim Erhitzen bedeutet.

Von der Säure in Plattenform verloren beim Erhitzen im Toluolbade:

I. 0.7970 g Subst. 0.0012 g H₂O entspr. 0.15 % H₂O,

II. 1.7709 g » 0.0004 g H₂O » 0.02 % H₂O,

ferner beim Erhitzen im Xylolbade auf 160°:

III. 0.9439 g Subst. 0.0042 g H₂O entspr. 0.44 % H₂O.

Da $\frac{1}{2}$ Mol H₂O bei der Anilinsulfosäure 5.05 % H₂O entspricht, so dürfte das oben verlorene Wasser nur hygroskopische Feuchtigkeit gewesen sein und die Platten waren demnach wasserfrei.

Die beiden Körper unterschieden sich also durch ihren Wassergehalt. Es lag nun der Gedanke nahe, dass beide nur verschiedene Ausbildungsformen der Orthoanilinsulfosäure seien. Waren sie das, so musste sich die eine Form in die andere überführen lassen. Trotz zahlreicher in dieser Richtung angestellter Versuche unter verschiedenen Bedingungen gelang mir dies aber niemals.

Ich versuchte nun, von beiden Säuren mit PCl₅ die Sulfochloride und hieraus mit (NH₄)₂ CO₃ die Sulfamide darzustellen. Waren die beiden Säuren vielleicht doch nur durch den Wassergehalt verschieden, so musste ich identische Sulfamide erhalten. Die schliesslich gewonnenen Endprodukte waren aber in Wasser so leicht löslich, dass sie vom mitgebildeten Chlorammonium nicht getrennt werden konnten. Ihre wässrige Lösung reagierte schwach sauer. Ich dampfte beide Lösungen zur Trockne ein und erhielt neben Chlorammonium eine ölarartige Flüssigkeit, die am Wasserbade nicht wegging und sich in Alkohol und Äther nicht löste, sodass auch auf diese Art eine Trennung vom Chlorammonium nicht glückte.

Es war verdächtig, dass dieses Oel, das der Entstehung nach das Sulfamid hätte sein müssen, nicht krystallisieren wollte, während doch sonst die Sulfamide gewöhnlich gut krystallisierende Verbindungen mit charakteristischen Schmelzpunkten sind.

Bei Laar¹⁾ fand ich die Erklärung für dieses seltsame Verhalten. Laar schreibt, dass bei dem Versuche, eine

¹⁾ J. pr. 20. 250 (1879).

Amidosulfosäure mit PCl_5 in das Sulfochlorid überzuführen, jedes der beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch den Rest $-\text{POCl}_2$ ersetzt wird, worin wiederum die beiden Chloratome durch Alkoholreste vertreten werden können, sodass man statt des Sulfochlorides auf diese Weise komplizierte phosphorhaltige Verbindungen gewinnt. Ob es trotzdem vielleicht möglich wäre, durch Temperatursteigerung über 100° bei der Einwirkung von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ die phosphorhaltige Gruppe wieder abzuspalten und das Sulfamid phosphorfrei zu erhalten, ist nicht erwähnt. Das ganze Gebiet ist überhaupt noch wenig untersucht.

Als ich daraufhin das oben erhaltene angebliche Sulfamid auf Phosphor prüfte, ergab sich in der Tat dessen Anwesenheit in beträchtlicher Menge.

Hierauf unternahm ich es, beide Säuren zu diazotieren und in salzsaurer Lösung mit Dimethylanilin zu kuppeln, um an einer etwaigen Verschiedenheit des gebildeten Farbstoffes eine Verschiedenheit der Säuren festzustellen. Dabei erhielt ich in beiden Fällen je einen purpurroten Farbstoff, der in mikroskopischen Nadelchen krystallisierte und auf Zusatz von Natronlauge gelb wurde. Die Identität der gewonnenen Produkte konnte jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Um wenigstens die gleiche empirische Zusammensetzung für beide Säuren nachzuweisen, analysierte ich nunmehr dieselben und erhielt folgende Resultate:

A.) Blättchenform getrocknet im Toluolbade.

0.2600 g Substanz verbrannten zu 0.3980 g CO_2 und
0.1003 g H_2O .

Berechnet für Anilinsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3$: Gefunden:

C: 41.62 % C: 41.75 %

H: 4.06 % H: 4.32 %

B.) Plattenform ebenfalls getrocknet.

I. 0.2962 g Substanz verbrannten zu 0.4504 g CO_2 und
0.1175 g H_2O ,

II. 0.3018 g Substanz verbrannten zu 0.4585 g CO_2 und
0.1142 g H_2O .

Berechnet für Anilinsulfosäure $C_6H_7NSO_3$: Gefunden:

C: 41.62 % C: I) 41.47 % II.) 41.44 %

H: 4.06 % H: I.) 4.45 % II.) 4.24 %

Hiernach mussten beide Körper Anilinsulfosäuren sein; sie reagierten sauer und enthielten neben Schwefel die Amidogruppe, deren Anwesenheit durch die Fähigkeit, sich diazotieren zu lassen, bewiesen war.

In Betracht kamen also Ortho-, Meta-, und Paraanilinsulfosäure.

Die Metasäure schied ihrer Krystallform wegen aus; sie kommt aus ihren Lösungen nämlich in Nadeln oder Prismen heraus, die wasserfrei sind, oder $1\frac{1}{2}$ und 3 Mol. H_2O enthalten, nie aber in rhombischen Tafeln oder Blättchen¹⁾.

So blieb nur die Entscheidung zwischen der Ortho- und der Paraanilinsulfosäure.

Nach Thomas²⁾ krystallisiert die Orthosäure in fast farblosen, soliden, rhomboedrischen Krystallen ohne Wassergehalt, nach Berndsen und Limpricht³⁾ aber auch in wasserhellen, vierseitigen Säulen und anderen Formen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, die nicht verwittern.

Für die Paraanilinsulfosäure wird ein schwankender Wassergehalt von 1 und 2 Mol. H_2O ⁴⁾ angegeben. Nach Limpricht⁵⁾ krystallisiert die Sulfanilsäure aus einer grossen Quantität der Lösung in farblosen, rhombischen Tafeln, die sehr rasch an der Luft verwittern und schon beim Übergiessen mit heissem Wasser durch Verlust ihres Krystallwassers weiss und undurchsichtig werden. Aus kleinen Lösungsmengen hingegen kommt sie in sehr dünnen,

¹⁾ vgl. hiezu Schmitt Ann. 120. 163 (1861).

Laar J. pr. 20. 242 (1879).

Berndsen und Limpricht B. 8. 457 (1875).

Berndsen Ann. 177. 82 (1875).

²⁾ Ann. 186. 128 (1877).

³⁾ B. 8. 457 (1875).

⁴⁾ Laar J. pr. 20. 242 (1879) und B. 14. 1933 (1881).

Schmitt Ann. 120. 132 (1861).

Goslich Ann. 180. 96 (1875).

⁵⁾ Ann. 177. 75 (1875).

glänzenden Blättchen, die auf dem Filter zu einer glimmerartigen Haut eintrocknen und ihr Krystallwasser sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur verlieren. Für diese Form ist ein Wassergehalt von Limpricht nicht bestimmt worden.

Auf Grund dieser Angaben erschien es kaum noch zweifelhaft, dass in der Plattenform die Orthoverbindung, in der Blättchenform dagegen die Paraverbindung vorläge.

Um dies vollends festzustellen, krystallisierte ich Proben der Platten- und Blättchenform neben reiner Sulfanilsäure unter möglichst gleichen Bedingungen um.

Die Plattenform lieferte geschichtete, rhomboedrische, zu halbrunden Aggregaten vereinte Krystalle, ohne jegliche Streifung oder Mittellinie bei den einzelnen Individuen, mit Glasglanz, der nur manchmal an den Seiten infolge der Schichtung seidig wurde. Auch bei stundenlangem Erhitzen im Toluolbade zeigten sie keine Spur von Verwitterung.

Reine Sulfanilsäure dagegen kam in rhombischen, spitzigen, strahlig angeordneten Krystallen mit Glasglanz und der charakteristischen Mittellinie, sowie Streifung parallel zu den Kanten zur Abscheidung und zeigte schon nach einträglichem Stehen an der Luft Anzeichen der Verwitterung. Aggregate, wie Individuen dieser beiden Säuren sahen gänzlich verschieden aus.

Die Blättchenform verwandelte sich beim Umkrystallisieren aus konzentrierter Lösung in weissliche, spiessige, rhombische Formen mit traubenartiger Oberfläche. Eine Probe reiner Sulfanilsäure krystallisierte aus konzentrierter Lösung ebenso. Aus verdünnterer Lösung schied sich die Blättchenform in den oben beschriebenen, gestreiften, rhombischen Tafeln aus, die in ihrem Habitus den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Kontrollkrystallen der Sulfanilsäure völlig gleichen und wie diese verwitterten. Eine Lösung von rein ausgelesenen Blättchen liess ich am Uhrglas verdunsten und erhielt rhombische, dünne Tafeln, die z. T. schon an der Luft verwitterten und beim Erhitzen im Toluolbade porzellanartig wurden. Die Übereinstimmung der aus der

Blättchenform durch Umkrystallisieren erzielten Formen mit denen reiner Sulfanilsäure war also vollständig. Auch Limprichts¹⁾ Angaben über die Blättchenform der Sulfanilsäure passten genau auf die von mir erhaltene Säure. Sie besass das beschriebene glimmerartige Aussehen und verlor ihr Krystallwasser in dieser Form nur langsam an der Luft. Ferner wurde sie beim Erwärmen mit Wasser erst weiss und undurchsichtig, bevor sie sich löste.

Bisher hatte ich also die Blättchenform durch Umkrystallisieren in die Formen der Sulfanilsäure überführen können, aber nicht umgekehrt die Sulfanilsäure in die Blättchenform. Ich versuchte nun, ob ich dies nicht durch Umkrystallisieren unter ähnlichen Bedingungen erreichen könnte, unter denen ich die Anilinsulfosäure in Blättchenform erhalten hatte. Ich löste daher $\frac{1}{2}$ g reine Sulfanilsäure zusammen mit $\frac{1}{2}$ g der oben erhaltenen Plattenform der Anilinsulfosäure in Wasser und erhielt aus dieser Lösung in der Tat die Sulfanilsäure genau in den glimmerartigen, dünnen Blättchen, in denen sich sonst die eine Form der Anilinsulfosäure ausgeschieden hatte.

Ich filtrierte die Blättchen der Sulfanilsäure ab, bevor sie durch ausgeschiedene Krystalle der Plattenform zu stark verunreinigt waren und unterwarf sie nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier einer Wasserbestimmung: 0.2506 g Substanz verloren 0.0368 g H_2O entspr. 14.69 % H_2O oder 1.61 Mol H_2O . Theoretisch berechnet sich bei Sulfanilsäure der Wert von $1\frac{1}{2}$ Mol H_2O auf 13.77 % H_2O .

Dieses Resultat wies also auf einen Wassergehalt von $1\frac{1}{2}$ Mol H_2O , wie ich ihn schon früher bei der Blättchenform gefunden hatte.

Nach all diesen Ergebnissen war kein Zweifel mehr, dass in der Blättchenform tatsächlich Sulfanilsäure, in der Plattenform dagegen Orthoanilinsulfosäure vorlag.

Da ich auch bei zahlreich wiederholter, gleicher Darstellung der Orthoanilinsulfosäure stets beide Formen erhielt, ist eine zufällige Entstehung der Sulfanilsäure ausgeschlossen.

¹⁾ Ann. 177. 75. (1875).

Das Auftreten dieser Säure konnte aber möglicherweise damit zusammenhängen, dass bei der Darstellung der Ortho-anilinsulfosäure das Phenylhydroxylamin nicht erst isoliert worden war.

Um dies einwandfrei festzustellen, reduzierte ich in einem neuen Versuche 100 g Nitrobenzol wie schon beschrieben mit Zinkstaub, isolierte aber das Phenylhydroxylamin und reinigte es durch kräftiges Abpressen zwischen Fliesspapier in einer starken Schraubenpresse. Ausbeute 20 g, Schmp. 81°. Dieses von Anilin und Nitrobenzol befreite Phenylhydroxylamin löste ich in Alkohol und liess bei einer Temperatur von +6 bis 7° schweflige Säure darauf einwirken. Ausbeute 9 g rohe Anilinsulfosäure. Beim Umkrystallisieren traten wieder genau wie sonst neben den Platten der Orthoanilinsulfosäure im gleichen Verhältnis wie früher die charakteristischen Blättchen der Sulfanilsäure auf. Ausbeute 4 g Orthosäure und 2 g Sulfanilsäure.

Die Sulfanilsäure tritt daher unter den obigen Bedingungen stets bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin neben der Orthoanilinsulfosäure auf und die Angaben in der Litteratur sind deshalb dahin zu ergänzen.

Eine Trennung der beiden Isomeren, die sich äusserlich leicht durch ihr Verhalten beim Erhitzen unterscheiden lassen, gelingt durch wiederholtes fraktioniertes Lösen in Wasser. Die Sulfanilsäure scheidet sich dabei beim Erkalten zuerst aus.

Nachdem ich auf diese Weise Orthoanilinsulfosäure gewonnen hatte, unterwarf ich diese der Skraupschen Synthese.

Synthese der Orthochinolinsulfosäure.

Happ¹⁾ hatte als Oxydationsmittel bei der Synthese der Parachinolinsulfosäure Nitrobenzol angewandt, ebenso Lellmann und Lange²⁾ beim Aufbau der Anachinolinsulfosäure. Kneuppel³⁾ dagegen benutzte zu diesem Zwecke

¹⁾ B. 17. 191 (1884).

²⁾ B. 20. 1446 (1887).

³⁾ B. 29. 707 (1896).

bei der Darstellung der Parachinolinsulfosäure Arsensäure, weil nach seiner Angabe¹⁾ Nitrobenzol leicht Harzbildung verursacht. Ich entschloss mich deshalb zu der Arsensäuremethode.

In einem Rundkolben wurden

- 9 g Orthoanilinsulfosäure
- 16 g Glycerin
- 12 g konzentrierte Schwefelsäure
- 7 g Arsensäure

am Rückflusskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, der sich durch starkes Aufschäumen anzeigte, und 5 Stunden im Sieden erhalten. Der breiige Kolbeninhalt wurde dabei dunkelbraun und flüssig. Dann goss ich das Gemisch in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und liess über Nacht stehen. Es schied sich ein brauner, harziger Bodensatz ab, von dem ich abfiltrierte. Die Lösung wurde dann zur Beseitigung der Schwefelsäure in der Siedehitze mit einem Überschuss von Baryumcarbonat versetzt und vom Niederschlag abfiltriert. Letzterer wurde zweimal heiss ausgelaugt und die mit dem Filtrate vereinigten Waschwässer mit Tierkohle bis zur Entfärbung gekocht. Die Lösung enthielt nun die Chinolinsulfosäure als Baryumsalz. Mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure machte ich daraus die Säure frei, filtrierte vom entstandenen Baryumsulfat ab, kochte aus und fällte die noch vorhandenen ziemlichen Mengen von Arsensäure und arseniger Säure durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze aus. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen der Lösung, wobei sich noch etwas Schwefel ausschied, liess ich zur Krystallisation stehen.

Am nächsten Tage waren in der Lösung hellgelbe, stark glasglänzende, anscheinend monokline Krystalle enthalten. Ausbeute 4 g. Aus der eingedickten, syrupösen Mutterlauge krystallisierte selbst nach 3monatelangem Stehen nichts mehr aus; sie erwies sich als ein Gemisch von Glycerin mit etwas Schwefel- und Arsensäure.

¹⁾ B. 29. 703 (1896).

Die erhaltenen Krystalle waren unlöslich in Alkohol, reagierten sauer, enthielten Schwefel und schmolzen am Platinblech unter Schwärzung und Aufblähen zu wurmartigen Gebilden, ohne einen Rückstand beim Verglühen zu hinterlassen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 340° .

Bei einer Wasserbestimmung der Krystalle fand ich, dass 1.3333 g Substanz 0.0110 g H_2O verloren, entsprechend 1.13 %.

Da $\frac{1}{2}$ Mol H_2O 4.12 % H_2O entspricht, darf die Substanz wohl als wasserfrei angesehen werden.

Eine Verbrennung hatte folgendes Resultat:

0.3098 g Substanz verbrannten zu

0.5884 g CO_2 und 0.0967 g H_2O ,

ferner lieferten

0.1893 g Substanz bei 21° und 721 mm 11.8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_3$:

Gefunden:

C: 51.68 %

C: 51.80 %

H: 3.35 %

H: 3.50 %

N: 6.69 %

N: 6.73 %

Eine Verschmelzung der Säure mit Ätzkali in schon beschriebener Weise lieferte nur Orthooxychinolin, das am Geruche, am Schmelzpunkt (72°) und an der Eisenchloridreaktion erkannt wurde.

Somit war kein Zweifel, dass in der gebildeten Säure die gesuchte Orthochinolinsulfosäure vorlag.

Ich wiederholte die Synthese ein zweitesmal, ausgehend von 2 g reiner Orthoanilinsulfosäure, wobei ich fand, dass das Auskochen mit Tierkohle entbehrlich ist, da durch das vielfache Ausfällen der Niederschläge die Lösung ohnehin entfärbt wird. Ich erhielt schliesslich ein Gewirk von flachen Prismen und rhombischen Platten. Ausbeute 1 g. Prismen und Platten waren so innig gemengt, dass eine mechanische Trennung und Schmelzpunktsbestimmung nicht möglich war. Ich verschmolz daher die ganze Menge mit Ätznatron, löste in Wasser, neutralisierte angenähert mit Salzsäure und sättigte mit Kohlensäure. Um das ausgeschiedene Oxychinolin reiner zu erhalten, filtrierte ich es nicht ab, sondern trieb es mit

einem kräftigen Dampfstrom in die Vorlage über, worin es sich z. T. von selbst zu weissen, seidigen, nach Saffran riechenden Nadelchen verdichtete, z. T. daraus mit Äther extrahiert wurde. Schmp. 76° . Mit Eisenchlorid gab es intensive grüne Färbung. Also Orthooxychinolin.

Den klaren Destillationsrückstand dampfte ich ein und extrahierte die Masse mit Alkohol. Dabei hinterblieben nur Spuren eines gelblichen Öles. Andere Isomere als das Orthochinophenol traten also nicht auf, somit waren die oben erhaltenen Prismen und Platten nur verschiedene Ausbildungsformen der Orthosäure gewesen.

Nach meinen Beobachtungen kommt die Orthochinolin-sulfosäure unter verschiedenen Bedingungen in verschiedenen Formen zur Abscheidung:

Aus den mehr oder weniger schwefelsäurehaltigen Lösungen bei der Sulfuration, wie bei der Skraupschen Synthese erhielt ich sie in folgenden beiden Formen:

1. in bis zu 1 cm langen, schlanken Prismen mit etwas zerfaserten Enden,
2. in Drusen plattiger Krystalle.

Durch Umkrystallisieren liessen sich diese beiden Formen überführen in

3. derbe Krystalle rhombischer Gestalt in verschiedener Grösse bis zu mikroskopischer Kleinheit, glasklar und lichtbrechend;

dies war die Form, in der die Säure am häufigsten krystallisierte.

Beim Umkrystallisieren aus konzentrierterer Lösung traten daneben noch

4. rautenförmige, meist sehr kleine, ganz dünne Plättchen mit scharfer Kantenbegrenzung auf, die sich mit mehr Wasser wieder in die derbe Form überführen liessen.

Den Schmelzpunkt der Orthosäure fand ich im Luftbad zwischen 333° und 340° . In einem Bade von geschmolzenem

Chlorzink dagegen lag er höher¹⁾ und zwar bei 357°—358°. Diese letztere Art der Schmelzpunktsbestimmung ist aber so umständlich und zeitraubend und zudem so gefährlich für das Thermometer, dass ich sie nur selten angewandt habe.

Nachdem ich so die Orthochinolinsulfosäure in ihrem Aussehen und einigen Eigenschaften genauer kennen gelernt hatte, nahm ich die früheren Sulfurationsversuche des Chinolins wieder auf.

Erneute Sulfuration des Chinolins.

Bei den früheren Sulfurationsversuchen hatte ich die grosse Erhitzung ausser Acht gelassen, die am Anfange bei der Vereinigung des Chinolins mit der Schwefelsäure infolge der Neutralisationswärme entsteht. Wenn auch nur für kurze Zeit, waren hiebei jedenfalls Temperaturen über 100° eingetreten, die die Beweiskraft des Versuchsergebnisses beeinträchtigten.

Um diese Erhitzung zu vermeiden, liess ich bei den folgenden Sulfurationen das Chinolin unter beständigem Umrühren tropfenweise in die von aussen mit Wasser gut gekühlte Schwefelsäure einfliessen und beobachtete an einem eingehängten Thermometer genau die jeweilige Temperatur des Gemisches, die dabei nie über ca 20° stieg.

In dieser Weise mischte ich 100 g Chinolin mit 400 g rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt, gab 20 g Quecksilbersulfat hinzu und erhitzte am Wasserbade. Nach 3 stündigem Erhitzen konnte unzersetztes Chinolin nur mehr spurenweise nachgewiesen werden, ich goss daher die Reaktionsmasse vom unzersetzten Quecksilbersulfat ab in 1,6 Liter Wasser und liess krystallisieren.

Dabei schieden sich als I. Fraktion 72 g einer Säure vom Schmp. 332° ab, die genau wie die früher erhaltene Rohorthosäure aussah. Ich krystallisierte sie um und unterwarf 5 g hievon einer Natronschmelze. Es entstand Ortho-

¹⁾ Auch bei der Parachinolinsulfosäure beobachtete ich bei späteren Versuchen den Schmelzpunkt im Chlorzinkbade um 18—20° höher wie im Luftbade.

oxychinolin in einer Ausbeute von 2.5 g, das ich mit Wasserdämpfen übertrieb. Im Destillationsrückstand konnten keine weiteren Isomeren nachgewiesen werden. Die ausgeschiedene Rohsäure bestand also aus Orthochinolinsulfosäure.

Aus der eingegangenen Mutterlauge hievon kamen erst nach Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Barythydrat weitere Krystallausscheidungen, und zwar als II. Fraktion: 38 g eines Gemisches, das in der Hauptsache aus plattigen und prismatischen, durchsichtigen Krystallen bestand, denen einige weisse, kleine Warzen und feine, durchsichtige Nadelchen aufsassen. Durch Umkrystallisieren entstand daraus ein Gemisch von Platten und schlanken Prismen. Da sie durch Auslesen schwer zu trennen waren, verschmolz ich 5 g des Gemisches beider mit Ätznatron. Die Schmelze wurde zitronengelb, während sie bei den früheren Schmelzen einen mehr rötlichbraunen Farbton hatte. Bei der Wasserdampfdestillation ging etwa $\frac{1}{2}$ g Orthooxychinolin über. Im Kolben blieb ein grauer Niederschlag, den ich aus Wasser umkrystallisiert in kleinen Nadeln vom Schmp. 220° erhielt. Eisenchlorid gab schon in der Kälte braunrote Färbung¹⁾. Aus Methylalkohol erhielt ich den Körper in graugelben, seidigen Nadelchen vom Schmp. 224° . Er sublimierte auch, aber in undeutlichen weissen Formen. Die erwähnten Eigenschaften lassen den Körper als Ana oxychinolin erkennen. Ich wiederholte die Verschmelzung ein zweites Mal mit demselben Ergebnis. Weitere Isomere konnte ich hiebei nicht finden.

Als ich das Gemisch von Prismen und Platten daraufhin nochmals umkrystallisierte, erhielt ich neben den Platten, die wie Orthosäure aussahen und es der Verschmelzung nach auch waren, keine Prismen, sondern derbe, rhombische, gestreifte Tafeln. Die beiden Formen liessen sich durch Schütteln am Tonteller trennen. Die Tafeln verwitterten beim Erhitzen und waren der Natronschmelze nach Anasäure. Ihren Schmelzpunkt fand ich wiederholt bei 360° . Als ich diese verwitter-

¹⁾ Um diese Farbreaktionen schön zu erhalten, muss man ganz verdünntes Eisenchlorid in geringer Menge anwenden.

ten Tafeln aus wenig Wasser umkrystallisierte, erhielt ich sie in faserigen, strahlig vereinten Prismen, die sich durch Umkrystallisieren aus mehr Wasser wieder in die verwitternden Tafeln, Schmp. 362° , verwandeln liessen. Die Anasäure tritt also mindestens in diesen beiden Formen auf.

Das zur Natronschmelze benutzte Säuregemisch bestand obigem zufolge hauptsächlich aus Anachinolinsulfosäure mit etwas Orthochinolinsulfosäure.

Aus der Mutterlauge dieses Gemisches kam nach weiterem Einengen als III. Fraktion ein Kuchen von Nadeln in einer Ausbeute von 11 g zur Abscheidung. Beim Umkrystallisieren ergaben sich wieder meist Nadeln, daneben aber einige dünne, rautenförmige Plättchen und ein paar derbe Kristalle, wie ich sie schon oben erhalten hatte.

Die Plättchen schmolzen bei 340° , hatten das Aussehen der Orthoform und liessen sich durch Umkrystallisieren in die charakteristischen lichtbrechenden Kryställchen derselben verwandeln.

Die wenigen derben Krystalle liessen sich auslesen und kamen beim Umkrystallisieren in rhombischen Platten vom Schmp. 360° zur Abscheidung, die beim Trocknen verwitterten, waren also Anasäure. Die Menge der Plättchen wie der Tafeln war zu gering zu einer Natronschmelze.

Die Nadeln endlich lieferten umkrystallisiert wieder Nadeln von den Schmelzpunkten 377° und 380° . Da sich die oben erwähnten Plättchen der Orthoform nur teilweise von den Nadeln mechanisch trennen liessen, nahm ich eine Verschmelzung des Gemisches vor.

Der Schmelzkuchen war orangebraun gefärbt und bei der Wasserdampfdestillation ging etwas Orthooxychinolin über, entsprechend der vorhandenen Orthosäure. Das Destillat fluoreszierte schwach grün. Diese Eigentümlichkeit würde auf Spuren von Metaoxychinolin deuten¹⁾. Es war mir aber nicht möglich, diese Verbindung isoliert zu erhalten.

Im Destillationsrückstand fiel nach dem Erkalten ein gelber, sternförmig krystallisierter Niederschlag in ziemlicher

¹⁾ S k r a u p M. 3. 560 (1882).

Menge aus. Er war schwefelfrei, löste sich in Natronlauge und fiel beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder aus, besass also Phenoleigenschaften. Aus Wasser krystallisierte er in zu Würzchen vereinigten mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 183° . Aus Methylalkohol hingegen in seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 197° . Dies lässt den Körper als Paraoxychinolin erkennen. Damit stimmt auch der Schmelzpunkt der Säure in Nadelform überein, der dem der Parachinolinsulfosäure entspricht. Der Rückstand der Natronschmelze lieferte keine weiteren Isomeren. Demnach bestand die III. Fraktion aus kleinen Mengen Ortho- und Anasäure (vielleicht auch Spuren von Metasäure), der Hauptsache nach aber aus Parachinolinsulfosäure.

Aus der Mutterlauge hievon erhielt ich als IV. Fraktion 2 g eines Gemisches von meist Nadeln und einigen grossen, derben, gelblichen Platten, letztere dem Aussehen nach wiederum Anasäure. Ich trennte die Formen durch Auslesen und krystallisierte sie gesondert um. Schmelzpunkt der Nadeln 378° , der Platten 350° . Beim weiteren Umkrystallisieren gingen die Platten, wie schon früher beobachtet, in faserige Prismen über, Schmp. 362° .

Von den Nadeln machte ich eine Natronschmelze. Beim Einleiten von Kohlendioxyd und nachfolgender Wasserdampfdestillation fand ich keine Spur von Orthooxychinolin mehr, dagegen enthielt der Rückstand einen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisiert bei 190° schmolz. Also wiederum Paraoxychinolin. Das Säuregemisch bestand demnach vorwiegend aus Parachinolinsulfosäure, worauf schon der Schmp. 378° gedeutet hatte, neben etwas Anasäure.

Die Mutterlauge dieser letzten Fraktion bestand aus einer geringen Menge eines braunen Syrups, den ich nicht mehr untersuchte.

Obigen Ergebnissen nach waren also die einzelnen Fraktionen wie folgt zusammengesetzt:

- I. Fraktion 72 g nur Orthosäure,
- II. » 38 g hauptsächlich Anasäure, wenig Orthosäure,

III. » 11 g meist Parasäure, wenig Orthosäure und Anasäure, (Spuren von Metasäure?),

IV. » 2 g vorwiegend Parasäure, wenig Anasäure.

Rohausbeute 123 g Krystalle aus 100 g Chinolin.

Nachdem dieser Versuch qualitativen Aufschluss über den Vorgang der Sulfuration bei Gegenwart von Quecksilbersulfat gegeben hatte, setzte ich einen letzten zur Klarlegung der quantitativen Verhältnisse an.

100 g Chinolin wurden wie schon beschrieben bei Gegenwart von Quecksilbersulfat mit aller Vorsicht auf dem Wasserbade sulfuriert. Der Prozess dauerte diesmal 6 Stunden, wohl weil die Schwefelsäure etwas weniger Anhydrid enthalten hatte.

Von selbst schieden sich aus als Fraktion I: 60 g Rohorthosäure, wie vorhin in kleinen, zu Drusen vereinten Platten und in Prismen. Beide Formen liessen sich durch Umkrystallisieren mit mehr Wasser in die charakteristischen, lichtbrechenden Krystalle der Orthosäure überführen, Schmp. 340° .

Nach Entfernung der Schwefelsäure aus der Mutterlauge und Einengen derselben resultierte ein Säuregemisch als Fraktion II, das ich nochmals umkrystallisierte. Dabei erhielt ich nach und nach immer aus der Mutterlauge der jeweilig vorhergehenden Fraktion 3 Unterfraktionen :

Die erste derselben

- a) bestand aus einem Gemisch von rhombischen Platten, Prismen und kleinen, derben Krystallen. Die letzteren waren Orthosäure, ich konnte sie durch Schütteln am Tonteller mechanisch absondern (3 g). Die rhombischen Platten und Prismen wurden umkrystallisiert als glänzende, abgeschnittene Prismen vom Schmp. 360° erhalten, die im Toluolbade verwitterten (10 g). Beim Umkrystallisieren erschienen sie wieder als verwitternde Platten vom Schmp. 362° und nochmals umkrystallisiert wieder als Prismen Schmp. 360° . In diesen Formen lag also Anasäure vor. Neben den

Platten traten noch wenig Nadeln auf, die ich durch Schütteln trennte und umkrystallisierte (ca $\frac{1}{4}$ g) Schmp. 305° . Vielleicht Metasäure (?).

Die Mutterlauge von a) lieferte:

- b) (4 g) rhombische Platten, die rein waren, wie Anasäure aussahen und beim Erhitzen verwitterten.

Die 3. Unterfraktion bestand

- c) aus Nadeln vermischt mit einzelnen rhombischen Krystallen, die ich auslas. Sie bestanden aus Anasäure ($\frac{1}{2}$ g). Die Nadeln kamen umkrystallisiert wieder als Nadeln in weissen Warzen wie Parasäure zur Abscheidung ($\frac{1}{4}$ g).

Aus der Mutterlauge der Fraktion II erhielt ich eine Fraktion III, die beim Umkrystallisieren ein Gemisch feiner, langer Nadeln und rhombischer Tafeln lieferte. Durch weiteres Krystallisieren liessen sie sich trennen in:

- a) ein Gemisch von derben Platten der Anasäure (4 g) und kleinen, glänzenden Platten von Orthosäure (2 g), die ich mechanisch sonderte.

Aus der Mutterlauge hievon krystallisierte:

- b) ein Kuchen von Nadeln der Parasäure (2 g).

Die eingeengte Mutterlauge von III. trocknete ganz ein zu einem Krystallkuchen Fraktion IV. Umkrystallisiert lieferte sie grosse, rhombische, zugespitzte Krystalle zu Drusen vereint, die beim Erhitzen verwitterten. Schmp. der verwitterten Säure 380° . Sie waren äusserst leicht löslich und krystallisierten aus wenig Wasser als seidige, zu Büscheln vereinte Nadeln wie Parasäure (9 g). Die Parasäure kommt also wie die Anasäure in mindestens diesen beiden Formen vor. Neben dieser Säure traten noch einige derbe Krystalle der Anasäure auf (2 g), die sich durch Schütteln am Tonteller von den Nadeln trennen liessen. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser konnten die rhombischen Tafeln in faserige Prismen und diese mit mehr Wasser wiederum in Tafeln verwandelt werden.

Von der als Parasäure angesprochenen Verbindung machte ich der Sicherheit halber noch eine Natronschmelze

und erhielt weisse, sternförmig gruppierte Nadelchen vom Schmp. 194°. Demnach lag in der Tat Paraoxychinolin vor.

Die Ausbeuten der verschiedenen Säureisomere verteilten sich also wie folgt:

Orthochinolinsulfosäure:

$$60 \text{ g (Fr. I.)} + 3 \text{ g (Fr. II. a)} + 2 \text{ g (Fr. III. a)} = 65 \text{ g,}$$

Anachinolinsulfosäure:

$$10 \text{ g (Fr. II. a)} + 4\frac{1}{2} \text{ g (Fr. II. b. c)} + 4 \text{ g (Fr. III. a)} \\ + 2 \text{ g (Fr. IV.)} = 20\frac{1}{2} \text{ g,}$$

Parachinolinsulfosäure:

$$\frac{1}{4} \text{ g (Fr. II. c)} + 2 \text{ g (Fr. III. b)} + 9 \text{ g (Fr. IV.)} = 11\frac{1}{4} \text{ g,}$$

$$\text{Gesamtausbeute aus 100 g Chinolin: } 96\frac{3}{4} \text{ g.}^1)$$

In Prozenten der Gesamtausbeute berechnet treffen auf die:

Orthosäure	67 %,
Anasäure	21 %,
Parasäure	12 %.

Wie in der geschichtlichen Einleitung dieser Arbeit näher ausgeführt wurde, entstehen bei einer Sulfuration des Chinolins bei 100° ohne Quecksilbersulfat in der Hauptmenge, d. i. zu 95% Orthosäure, daneben zu 5% Anasäure und etwas Metasäure. Vergleicht man mit diesen Werten das obige Ergebnis der Sulfuration bei 100° mit Quecksilbersulfat, so erkennt man, dass das Quecksilbersulfat abgesehen von der beschleunigenden auch eine dirigierende Wirkung ausgeübt hat. Die Metasäure ist ganz oder bis auf geringe Spuren verdrängt und die Ausbeute an Orthosäure verringert worden, wogegen die Anasäure in erheblich grösserer Menge auftrat. Das Überraschendste aber ist bei dieser niederen Temperatur das ziemlich reichliche Vorkommen der Parasäure, die sonst nur bei Temperaturen über 250° entsteht.

¹⁾ Die Ausbeute ist deshalb hier geringer wie beim vorangehenden Versuche, weil ich, um eine Trennung der Isomeren zu erzielen, öfter als vorher umkrystallisieren musste und dabei mehr Substanz verlor.

Ausbeuten an Chinolinsulfosäuren bei 100°

	ohne HgSO_4	mit HgSO_4
Orthosäure	95 %	67 %
Anasäure	} 5 %	21 %
Metasäure		—
Parasäure	—	12 %

Anschliessend hieran möchte ich noch erwähnen, dass ich auch eine Sulfuration des Chinolins mit englischer Schwefelsäure und Quecksilbersulfat bei 100° durchzuführen versucht habe. Trotz 20stündigen Erhitzens konnte ich aber hiebei eine Abnahme des Chinolins nicht wahrnehmen und gab daher den Versuch auf. Der Gehalt der Schwefelsäure an Anhydrid scheint also Bedingung für das Gelingen der Sulfuration bei 100° zu sein ¹⁾.

¹⁾ Fulda. Ph. Ch. 6. 491.

